

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-085981
(43)Date of publication of application : 26.03.2002

(51)Int.Cl. B01J 37/00
B01J 35/02
B01J 37/02
B01J 37/34
C01G 19/00
C01G 19/02
C01G 23/04

(21)Application number : 2000-279388 (71)Applicant : FUJI KIHAN:KK
(22)Date of filing : 14.09.2000 (72)Inventor : MIYASAKA YOSHIO

(54) OXIDIZED METAL COATING FILM HAVING OXYGEN DEFICIENT INCLINATION STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating film of an oxidized metal having the response to electromagnetic wave such as the visible ray having longer wave length than ultraviolet ray.
SOLUTION: The oxidized metal coating film having the oxygen deficient inclination structure is a coating film of the stable oxidized metal such as TiO₂, ZnO, WO₃, SnO₂ or ZrO₂ formed by jetting metallic powder of titanium(Ti), zinc(Zn), tungsten (W) Tin (Sn) or zirconium(Zr) to the surface of an article to be treated, composed of metal, ceramic or these mixture, with compressed air at a high speed to melt the metallic powder to stick on the article to be treated and the quantity of the bonded oxygen is made deficient toward the inside from the surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of 2004-017707 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 26.08.2004

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-85981

(P2002-85981A)

(43)公開日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 01 J 37/00		B 01 J 37/00	Z 4 G 0 4 7
35/02		35/02	J 4 G 0 6 9
37/02	3 0 1	37/02	3 0 1 A
37/34		37/34	
C 01 G 19/00		C 01 G 19/00	A
	審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願2000-279388(P2000-279388)

(22)出願日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(71)出願人 000154082

株式会社不二機販

愛知県名古屋市北区丸新町471番地

(72)発明者 宮坂 四志男

愛知県名古屋市北区丸新町471番地 株式

会社不二機販内

(74)代理人 100081695

弁理士 小倉 正明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸素欠乏傾斜構造を有する酸化金属被膜

(57)【要約】

【課題】 例えば可視光等の紫外線よりも長波長の電磁波に対する応答性を有する酸化金属の被膜を得る。

【解決手段】 チタン(Ti)、亜鉛(Zn)、タンゲステン(W)、錫(Sn)、ジルコニウム(Zr)等の金属粉体を、金属、セラミック又はこれらの混合体から成る被処理成品の表面に圧縮空気を利用して高速噴射を行うことにより、金属粉体を被処理成品の表面に溶融付着された、例えばTiO₂、ZnO、WO₃、SnO₂、ZrO₂等の安定した酸化金属の被膜であって、表面から内部に向かうに従い、結合する酸素量が欠乏する、酸素欠乏傾斜構造を有する酸化金属の被膜である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ショットピーニングにより形成された、酸化金属から成る酸素欠乏傾斜構造を有する被膜。

【請求項2】 ショットピーニングによる被膜であつて、金属、セラミック又はこれらの混合体から成る被膜表面に形成された、酸化金属から成る酸素欠乏傾斜構造を有する被膜。

【請求項3】 前記被膜中に貴金属を担持して成ることを特徴とする請求項1又は2記載の酸素欠乏傾斜構造を有する被膜。

【請求項4】 前記被膜中に、金属イオンを注入して成る請求項1～3いずれか1項記載の酸素欠乏傾斜構造を有する被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、脱臭、抗菌、防汚といった分解機能及び親水機能を有する光触媒被膜及び該光触媒被膜を備えた光触媒コーティング組成物に関し、より詳細には、紫外線よりも長波長の電磁波に対しする応答性を有する光触媒被膜及び該光触媒被膜を備えた光触媒コーティング組成物に関する。なお、本明細書において「電磁波」とは、ガンマ線、X線、紫外線、可視光線、赤外線等の光、及び電波を含む。

【0002】

【従来の技術】 従来から、二酸化チタン (TiO_2) (本明細書において「チタニア」という。) 等の光触媒材料が太陽光等に含まれる紫外線を浴びることにより優れた分解機能及び親水機能を発揮することから、このような酸化金属の被膜が光触媒として多くの分野において利用されている。

【0003】 この光触媒材料のうち、一例として前述のチタニアについて説明すると、この分解機能は、チタニアが太陽光に含まれる紫外線を浴びると、チタニア表面に電子及び正孔が発生し、この電子が空気中の酸素を還元してスーパーオキサイドイオン (O_2^-) に、また正孔はチタニア表面に付着した水分を酸化して水酸基ラジカル ((OH)) に変え、これらのスーパーオキサイドイオン及び水酸基ラジカルが、チタニア表面の汚れなどの有機化合物を酸化分解するものである。すなわち、光触媒の作用は、電子の還元力と正孔の酸化力によって、酸化チタン上で触媒反応を励起しようとするものである。

【0004】 また、親水機能とは前述のように紫外線の照射によって生じたスーパーオキサイドイオン及び水酸基がチタニア表面の疎水性分子を分解し、発生した水酸基に空気中の水分が吸着して薄い水膜を作り、チタニア表面が親水性を帯びるものであり、光触媒は前述の分解機能と併せて、脱臭、抗菌、防汚を目的としてレンズ、鏡、壁紙、カーテンなどの建材、家具などに多く利用されている。

【0005】 これらの光触媒機能を建材、家具といった

成品を利用する場合は、光触媒の主成分であるチタニアを成品に含有させ、かつ十分な紫外線を照射せることになるが、その一手法としてチタニア被膜を、対象とする被処理成品の表面に形成することが行われている。

【0006】 そのチタニア被膜の形成方法としては、チタン自体が活性な金属であり、特に酸素との親和力が大きいために酸化反応を起こしやすいことを利用して、チタン又はチタン合金から成る被処理成品の表面を酸化させて、酸化被膜すなわちチタニア被膜を形成させる方法がある。

【0007】 また、他のチタニア被膜の形成方法として、ゾル・ゲル法とバインダ法が行われている。

【0008】 ゾル・ゲル法は、チタニアの前駆体であるチタニウムアルコキシドやチタニウムキレートなどの有機系チタンのゾルをガラス、セラミックなどの耐熱性のある処理対象の被処理成品の表面にスプレーなどで塗布し、乾燥させてゲルを作り、500℃以上に加熱することで、強固なチタニア被膜を形成する方法である。被処理成品の表面全体にチタニア粒子が存在するために、分解力が高く、また高硬度なチタニア被膜を形成することができる。

【0009】 またバインダ法は、チタニア粒子を被処理成品の表面にバインダで固定する方法であり、バインダとしてはシリカなどの無機系、あるいはシリコーンなどの有機系を用いている。ゾル・ゲル法との違いは、加熱温度がバインダの硬化温度で済むため、約100℃以下の加熱で高温処理が不要な点である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 前述した従来の光触媒被膜にあっては、以下の問題点があった。

【0011】 1. 被処理成品の表面に対するチタニア被膜の形成が困難である点

1-1. チタン又はチタン合金から成る被処理成品の表面を酸化してチタニア被膜を形成する方法では、チタン自体が高価でありコスト高になるという問題点や、またチタンは加工性が悪く利用分野が限られてしまうという問題点があった。

【0012】 1-2. またゾル・ゲル法では、チタニアの前駆体であるチタニウムアルコキシドやチタニウムキレートなどの有機系チタンをチタニア被膜に変えるために、約500℃以上の加熱処理を必要とするので、処理対象の被処理成品に耐熱性が求められ、従ってガラス、セラミックなどに限られ、仮に金属の表面にゾル・ゲル法でチタニア被膜を形成しようとする場合には、高温加熱処理によって、金属表面が酸化し、劣化や光沢の低下など商品価値が下がるといった問題があった。

【0013】 さらに、ゾル・ゲル法では前記有機系チタンを塗布する回数が多く、多くの手間がかかることや、高価な設備を必要としコスト高であり、また有害な廃棄物が発生するといった問題があった。

【0014】1-3. またバインダ法では、上記ゾル・ゲル法の問題を解消し、多くの成品を処理対象とすることができる他、比較的コストが安いという反面、バインダとして被処理成品との接着性が高く、しかも光触媒の分解機能の影響を受けない材料を用いることが必要であり、バインダの選択が効果に影響を与えるという問題があった。

【0015】またバインダ法ではゾル・ゲル法に比べ、形成されたチタニア被膜の硬度が低いという問題があった。これは、バインダ法によるチタニア被膜の硬度を高めるためには、バインダを増やして接着力を高めれば良いが、その場合、チタニアはバインダに対して相対的に少なくなり、従って分解力が落ちる。逆に、バインダを減らすと被処理成品の表面に露出するチタニアが増えるので分解力が高まるが、接着力が低くなりチタニア被膜が剥がれやすく、硬度が落ちるといった問題があった。

【0016】2. 紫外線よりも長波長の電磁波に応答しない点

地球に降り注ぐ太陽光には、紫外線は約4~5%しか含まれておらず、その他は赤外線が約50%、可視光線が約45%程度となっている。また、太陽光は、可視光領域である450nm付近で最大となり、この可視光領域の波長の光に応答する光触媒を提供することができれば、より効率的な光触媒反応を得ることができる。

【0017】しかし、前述したチタニア製の光触媒は、380nmよりも短波長の紫外線のみによって励起され、約400~800nmの波長を有する可視光線や、800nm以上の波長を有する赤外線を照射しても光触媒性能を発揮しない。そのため、太陽光の大部分を占める可視光線や赤外線を有害物質の分解等に使用することができず太陽光の利用効率が低い。

【0018】また、太陽光の照射を受けられない室内等にあっては、紫外線が照射されないのでこのような光触媒を利用することができず、また、室内においてこのような光触媒を利用しようとすれば殺菌灯などの紫外線を放出する特殊な光源を用意する必要があり、光触媒材料の用途が制限されている。

【0019】その一方で、硫化カドミウム(CdS)やカドミウムセレン(CdSe)等の光触媒材料にあっては、可視光領域の波長の光によっても触媒性を発揮し得るものであるが、硫化カドミウム(CdS)やカドミウムセレン(CdSe)は、反応の際の電子の授受という電気化学反応によりイオン化して溶解してしまうという現象が生ずる。そのため、光触媒材料を安定して使用することができない。

【0020】なお、前述のような二酸化チタン等の光触媒材料の反応効率を向上させるために、下記のような方法も提案されているが、これらの方針による場合には、更に以下に示す問題点がある。

【0021】2-1. 白金、パラジウム、金、銀、銅等の

貴金属を酸化金属の被膜に担持することにより、チタニア被膜の光触媒性能が向上することが知られているが、これらの貴金属は高価であるために、形成される酸化金属の被膜の重量に対して1%程度を担持させたとしても、被膜形成のコストが5~10倍に跳ね上がってしまう。

【0022】2-2. パナジウム(V)、クロム(Cr)等の金属イオンを被膜中に極微量注入することにより、光の吸収を長波長側にシフトさせることができ、可視光領域の光を吸収させることができることも知られている。しかし、この方法による場合、この金属イオンを注入するための設備が高価であり、多額の初期投資が必要である。

【0023】2-3. さらに、被膜の形成される比表面積を可能な限り大きくとり、光触媒反応の効率を高める方法もあるが、比表面積を大きくとると、表面が凹凸となるため無機物が付着し易くなる。酸化金属から成る光触媒は、有機物を分解することはできるが無機物を分解することはできないため、付着した無機物は光触媒剤利用の表面に付着したまま分解されず、光触媒効果を得ることができなくなるという問題点を有している。

【0024】そこで本発明の目的は、上記従来技術における欠点を解消するためになされたものであり、ショットピーニングという比較的簡単な方法により、被処理成品の表面に形成することができる酸化金属の被膜を得ると共に、この酸化金属の被膜が、紫外線のみならず可視光等の紫外線よりも長波長の電磁波、例えば可視光や赤外線、電波等に応答して光触媒性を発揮する酸化金属の被膜を提供することを目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の酸化金属の被膜は、ショットピーニングにより形成された、酸化金属から成る酸素欠乏傾斜構造を有する被膜である(請求項1)。

【0026】この酸化金属から成る酸素欠乏構造を有する被膜は、金属、セラミック又はこれらの混合体から成る成品表面に形成することができる(請求項2)。

【0027】さらに前記被膜中には、貴金属を担持させることもでき(請求項3)、及び/又は前記被膜中に、金属イオンを注入することもできる(請求項4)。

【0028】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施形態を以下説明する。

【0029】本発明による酸化金属の被膜は、チタン(Ti)、亜鉛(Zn)、タンクステン(W)、錫(Sn)、ジルコニウム(Zr)等の金属粉体を、金属、セラミック又はこれらの混合体から成る被処理成品の表面に圧縮空気を利用して高速噴射を行うことにより、金属粉体を被処理成品の表面に溶融付着すると共に、この溶融付着の際に被膜の最表面が酸化して得られた、例えばTiO₂、

ZnO, WO₃, SnO₂, ZrO₂等の安定した酸化金属の被膜に関する。

【0030】噴射する粉体は、球状又は多角形状が好ましく、粒径は200μm以下、好ましくは30μm~100μmが好ましい。この噴射粉体を、噴射圧力0.3Mpa以上で噴射し、噴射粉体の材質にもよるが、形成された被膜の最表面の酸化被膜を安定させるために、好ましくは0.5Mpa以上の噴射圧力で噴射する。

【0031】また、上記方法により形成された酸化金属の被膜は、被膜の表面から内部に入るに従って酸素との結合がわずかづつ欠乏気味となる構造（本明細書において、このような構造を「酸素欠乏傾斜構造」という。）を有し、ショットピーニングによる金属粉体の噴射により得られた、安定でかつ酸素欠乏傾斜構造を有する酸化金属の被膜に関するものである。

【0032】一例として、銅板を被処理品とし、この銅板の表面に炭化珪素（SiC）の粉体を噴射して前処理した後、錫の粉体を噴射して形成された酸素欠乏傾斜構造を有する酸化錫の被膜のX線分光分析機による分析結果を図1に、電解メッキにより形成された酸化錫被膜のX線分光分析機による分析結果を図2に示す。

【0033】図1より明らかなように、ショットピーニングにより錫粉体を噴射することにより形成された酸化錫の被膜は、表面からの深さが増すにつれて酸素との結合量が減少していることが明らかである。

【0034】一方、電気メッキにより形成された錫被膜にあっては、図2から明らかなように錫被膜の表面からの距離と、酸素との結合状態との間に一定の関係は無く、錫と酸素との結合状態は、酸素欠乏傾斜構造を有するものとはなっていない。

*30

プラスト装置		重力式（SGK-4LD：株式会社不二製作所製）	
被処理品		アルミニナボール（Al ₂ O ₃ ：92.7%， SiO ₂ ：5.8%， 直径3mm）	
前処理	噴射粉体	炭化珪素（SiC）	直径0.06mm 平均 形状：多角形状
	噴射圧力噴射速度	0.29Mpa	100m／秒以上
	噴射ノズル径	直径 9 mm	
	噴射距離	150 mm	
後処理	噴射粉体	錫 又は 錫(90wt%) + インジウム(10wt%) 直径0.05mm 形状：略球状	
	噴射圧力噴射速度	0.59Mpa	150m／秒以上
	噴射ノズル径	直径 9 mm	
	噴射距離	200 mm	

【0040】〔製造実施例〕つぎに、本発明の酸素欠乏傾斜構造を有する酸化金属の被膜の製造実施例を、酸化金属の被膜の形成された被処理品（以下、「光触媒コーティング組成物」という。）の製造方法を、その具体的な使用方法と共に説明する。

【0041】なお、以下に示す製造実施例にあっては、噴射粉体としてチタン（Ti）及び錫（Sn）の粉体を噴射

* 【0035】なお、図3はショットピーニングにより形成された酸化錫被膜の表面顕微鏡写真、図4は、電解メッキにより形成された酸化錫被膜の表面顕微鏡写真、図5は、ショットピーニングにより形成された酸化錫被膜の断面電子顕微鏡写真、図6は、噴射粉体として、錫（Sn）にインジウム（In）を重量比で9:1の合金のショットピーニングにより形成された酸化金属被膜の断面顕微鏡写真（他の条件は同じ）、図7は電解メッキにより形成された酸化錫被膜の断面顕微鏡写真である。

10 【0036】図3～図7に示す電子顕微鏡写真からも明らかなように、ショットピーニングにより形成された酸化金属の被膜と、電解メッキにより形成された酸化金属の被膜とでは、その組成において大きく異なるものとなっており、このような相違が、前述の酸素欠乏傾斜構造として現れると共に、光触媒性能の発現において顕著な相違となって現れているものと考えられる。

【0037】以上のように、ショットピーニングにより噴射粉体を被加工物表面に噴射すると、本発明の酸素欠乏傾斜構造を有する酸化被膜が形成されることが確認された。この酸素欠乏構造を有する酸化被膜は、後述するように紫外線よりも長波長の電磁波に対しても応答性を有し、室内等の紫外線の照射を受け難い場所においても良好に光触媒機能を発揮する。

【0038】なお、ショットピーニングによる酸素欠乏傾斜構造を有する酸化金属の被膜は、下表に示す条件下により形成されたものである。

【0039】

【表1】 酸素欠乏傾斜構造を有する酸化金属被膜の形成試験

する例について説明するが、噴射粉体としては以下に示すチタン（Ti）、錫（Sn）の他、例えば亜鉛（Zn）、タンゲステン（W）、ジルコニウム（Zr）等を使用することができます、またこれらの一種又は数種を混合して噴射しても良い。

【0042】また、本発明の酸化金属の被膜にあっては、前述の噴射粉体と共に白金（Pt）やパラジウム（P

d) 等の貴金属やバナジウム(V), クロム(Cr)等の金属を噴射して、形成された酸化金属の被膜中に貴金属を担持させ、及び/又は酸化金属の被膜中に金属イオンを注入することで、従来技術において説明した貴金属の担持や金属イオンの注入を比較的簡単な方法により行うことができる。

【0043】なお、この白金(Pt)やパラジウム(Pd)等の貴金属やバナジウム(V), クロム(Cr)等の金属の噴射は、被処理成品の表面に酸化金属の被膜を形成し、その後この酸化金属の被膜上に対して行うことができるが、この方法による場合には、白金(Pt)やパラジウム(Pd)等の貴金属やバナジウム(V), クロム(Cr)等の金属をチタンや錫等の金属粉末と一緒に噴射する場合に比較して付着率が悪くなる。この付着率の低下は、先に形成された酸化金属の被膜が光触媒効果を発揮するために、その表面に貴金属等の付着が起こり難いものと考えられ、従って、これらの貴金属の担持や金属イオンの注入を行う場合には、酸化金属を成す金属粉末の噴射と同時に行なうことが好ましい。

【0044】〔製造実施例1〕 酸素欠乏傾斜構造を有する酸化チタン被膜の製造

本試験例にあっては、ショットピーニングによりチタン(Ti)粉体を被処理成品の表面に噴射して、酸素欠乏傾斜構造を有する酸化チタン被膜の製造

【0045】〔製造実施例1〕 酸素欠乏傾斜構造を有する酸化チタン被膜の製造

本試験例にあっては、ショットピーニングによりチタン(Ti)粉体を被処理成品の表面に噴射して、酸素欠乏傾斜構造を有する酸化チタン被膜の製造

プラスト装置	重力式 (SGK-4LD : 株式会社不二製作所製)
被処理成品	アルミナボール(Al ₂ O ₃ : 92.7%, SiO ₂ : 5.8%, 直径 3 mm)
噴射粉体	純チタン (Ti : 99.5% 平均粒径 : 80 μm 多角形状)
噴射圧力・噴射速度	0.6Mpa 150 m/秒以上
噴射ノズル径	直径 9 mm
噴射距離	200 mm

上記の加工条件により得られた光触媒コーティング組成物たるアルミナボールは、その表面から内部に向かうに従って徐々に結合する酸素が欠乏した傾斜構造(一例として、TiO_x X=2.00~1.95)を有する酸化チタンの被膜が形成された。

【0050】〔製造実施例2〕 酸素欠乏傾斜構造を有する酸化錫被膜の製造

被処理成品であるアルミナボール(Al₂O₃ : 92.7%、SiO₂ : 5.8%、直径3mm)を重力式プラスト装置のノズル先端に対峙して設けられたバレル籠内に約10kg投入し、このバレル籠内に投入されたセラミックボールに均等に噴射粉体を衝突させることができるようにこのバレル籠を回転しながら噴射粉体を約20分間下記の処理条件で噴射して光触媒コーティング処理を行った。

【0051】〔製造実施例2〕 酸素欠乏傾斜構造を有する酸化錫被膜の製造

被処理成品であるアルミナボール(Al₂O₃ : 92.7%、SiO₂ : 5.8%、直径3mm)を重力式プラスト装置のノズル先端に対峙して設けられたバレル籠内に約10kg投入し、このバレル籠内に投入されたセラミックボールに均等に

* 傾斜構造を有する酸化チタン被膜を形成する例を示す。

【0045】本製造実施例にあっては、セラミックボール等の比較的小さな媒体上に酸化チタンの被膜を形成して光触媒コーティング組成物と成し、この光触媒コーティング組成物を消臭や除菌等が必要とされる場所に配置して、光触媒性能を發揮し得る光触媒コーティング組成物を製造した。

【0046】使用したプラスト装置は重力式プラスト装置であるが、エア式であれば吸込式のサイホン式、あるいは他のプラスト装置でも良い。

【0047】被処理成品であるアルミナボール(Al₂O₃ : 92.7%、SiO₂ : 5.8%、直径3mm)を重力式プラスト装置のノズル先端に対峙して設けられたバレル籠内に約10kg投入し、このバレル籠内に投入されたセラミックボールに均等に噴射粉体を衝突させることができるようにこのバレル籠を回転しながら噴射粉体を約20分間下記の処理条件で噴射して光触媒コーティング処理を行った。

【0048】なお、本実施例では噴射粉体として純チタン(Ti : 99.5% 平均粒径80 μm) (#150)を使用している。

【0049】

【表2】 製造実施例1：酸化チタンの被膜

※ 噴射粉体である錫(Sn)の粉末を衝突させることができるようにこのバレル籠を回転しながら噴射粉体を約20分間下記の処理条件で噴射して光触媒コーティング処理を行った。

【0051】なお、本実施例では噴射粉体として錫(Sn : 99.7%、平均粒径55 μm、球状)を使用した。また、錫の融点は232°Cであるが、表面の酸化をより安定とするために、噴射圧力を0.6Mpaとして処理を行った。

【0052】

【表3】 製造実施例2における加工条件

プラスト装置	重力式 (SGK-4LD : 株式会社不二製作所製)
被処理成品	アルミナボール(Al ₂ O ₃ : 92.7%、SiO ₂ : 5.8%、直径 3 mm)
噴射粉体	錫 (Sn : 99.7% 平均粒径 : 55 μm 球状)
噴射圧力・噴射速度	0.6Mpa 150 m/秒以上
噴射ノズル径	直径 9 mm
噴射距離	200 mm

【0053】〔比較試験〕 以上のようにして前述の製造実施例1により形成された酸化チタンの光触媒コーティング組成物(以下、「本願例1」という)及び製造実施

例2により形成された酸化錫の光触媒コーティング組成物(以下、「本願例2」という)及び製造実施例2により形成された酸化錫の光触媒コーティング組成物(以下、「本願例3」という)及び製造実施

物（以下、「本願例2」という）の触媒性能の比較試験を行った。

【0054】1. 水道水のORP変化測定

(1-1) 性能比較試験

上記方法により製造された本願例1及び本願例2の光触媒コーティング組成物を投入した水道水と、マイナスイオンの発生源として知られるトルマリンを触媒として投入した水道水（比較例1）及び何等の触媒をも投入していない未処理の水道水（未処理品）の時間の経過に伴う*

* ORPの変化を測定した。その結果を以下に示す。

【0055】なお比較試験は、それぞれ100ccビーカーに水道水100ccを入れ、それぞれに触媒10gを投入し（未処理については触媒の投入なし）、10分毎にORPを測定した。なお、光触媒に対しては、太陽光の照射のみを行った。

【0056】

【表4】 水道水のORP変化測定

経過時間（分）	ORP(mv)の変化			
	本願例1 (TiO ₂)	本願例2 (SnO ₂)	比較例1 (トルマリン)	未処理
0	721	717	723	703
10	680	677	693	710
20	641	631	660	723
30	602	574	615	725
40	567	510	564	727
50	532	460	515	727
60	505	424	476	728
70	479	390	458	728
80	453	357	437	728
90	430	336	429	727
100	410	314	423	727
110	405	301	419	727
120	398	298	415	726

なお、ここにORPとは、酸化還元電位（Oxidation Reduction Potential）の略であり、ORPの数値の低下は、水道水が還元されていることを示している。

【0057】表4に示すように、本発明の酸化チタンの被膜が形成された光触媒コーティング組成物が投入された水道水は、時間の経過と共にORPが低下しており、また、マイナスイオンの発生源として既知のトルマリンよりも優れた数値の低下を示していることから、この光触媒コーティング組成物はトルマリンに匹敵する、又はそれ以上の効果を有する還元力が発揮されており、本発明の酸化チタンの被膜により光触媒の機能である触媒反応が誘起されていることが確認された。

【0058】(1-2) 光量の変化と水道水のORP変化

本願例1の光触媒コーティング組成物を水道水中に投入し、照射する光量を変化した場合のORPの変化の相違を測定した。その他の条件については、前述の(1-1)における性能比較試験と同様である。

【0059】なお光量は、日常生活での使用を考慮して下記の4段階により比較を行った。

光量1：ほとんど真っ暗な環境

光量2：夕方の暗さ

光量3：昼間の明るい環境（室内）

光量4：直射日光に当たる環境（屋外）

【0060】

【表5】 光量の変化と水道水のORP変化

経過時間(分)	O R P (mv)の変化			
	光量1	光量2	光量3	光量4
0	720	710	721	712
10	707	696	680	633
20	684	689	641	541
30	668	670	602	470
40	641	666	567	407
50	621	653	532	352
60	605	639	505	322
70	589	625	479	289
80	574	610	453	265
90	568	596	430	247
100	549	582	410	235
110	537	560	405	228
120	528	554	398	228

以上の結果から、本願例1の光触媒コーティング組成物にあっては、照射される光の光量の増加に伴って、還元剤として顕著な効果を発揮すること、したがって触媒としての高い性能を発揮することが確認されたと共に、光の殆ど照射されていない状態においてもO R Pの減少が確認された。

【0061】このように、可視光線の照射すらされていない環境においても触媒機能を発揮していることから、本願例1の光触媒コーティング組成物は、紫外線や可視光線よりも更に波長の長い電磁波によっても触媒機能が励起されているものと考えられる。

【0062】2. メチレンブルーの退色試験及び水槽内の水の浄化試験

以上の本願例1の光触媒コーティング組成物と、砂に二酸化チタンの粉体を焼き付けてコーティングして成る光触媒コーティング組成物（以下、「比較例2」という）により、メチレンブルーの退色試験及び水槽内の水の浄化試験の比較を行った。

20* 【0063】なお、比較例において砂の被覆に使用した二酸化チタンは、市販されている光触媒用アナターゼ型二酸化チタン（粉末）であり、本例にあっては日本エロジル株式会社製「P25」[TiO₂: 99.5%，平均粒径(X線) 25nm以下、比表面積300 (m²/g)]を使用した。

【0064】(2-1) メチレンブルーの退色試験
本比較試験において、1リットル当たり60mgのメチレンブルーを溶解したメチレンブルーの水溶液10ミリリットル中に、前述の本願例1及び比較例1の光触媒コーティング組成物20gを投入し、殺菌灯下約30cmの位置に60分間静置した。

【0065】そのうち0.2ミリリットルを抽出してこれを20倍に希釈し、665nmの光線を照射してその吸光度を測定し、メチレンブルーの退色の度合いを測定した。その測定結果を下表に示す。

【0066】

【表6】 メチレンブルーの退色試験

	比較例2	本願例1	未処理
実験開始時	0.1005	0.5360	0.5517
未処理に対する減少率	81.8 %	2.8 %	0 %

【0067】(2-2) 水槽内の水の浄化試験
50cm×100cm×30cm、ポンプ1.5w、水量55リットルの水槽内に、本願例1及び比較例2の光触媒コーティング組成物をそれぞれ300g投入し、体長約10cmの金魚各5匹を2000年6月1日～6月30日迄の30日間飼育した。

【0068】水槽は、室内の窓際に設置して太陽光のみを照射し、テスト期間中同時刻に同量の餌を与えた。

【0069】以上の試験において、水槽内の水質の変化を観察した結果を下表に示す。

【表7】 水の浄化試験

13

14

	比較例2	本願例1	触媒の投入無し
アオコの発生状態	約7日間で発生	30日間発生せず	約7日間で発生
臭い発生状態	2~3日間は臭い少ない	試験期間中、臭いの発生なし	臭いの発生あり
金魚の状態	普通	動きが良い	普通

【0070】以上の結果から、メチレンブルーの退色試験結果に見られるように、本願例1の光触媒コーティング組成物は、紫外線のみの照射においては比較例2の光触媒コーティング組成物よりも光触媒性能が劣ることが確認された。その一方で、太陽光の照射下においては、比較例2の光触媒コーティング組成物よりも高い光触媒性能を発揮することが確認された。

【0071】このことから、本願例1の光触媒コーティング組成物にあっては、紫外線よりも長波長の電磁波、例えば可視光線や赤外線に対しても反応して光触媒性能を発揮していることが確認された。

【0072】3. 乗用車内の消臭試験

本願例2の光触媒コーティング組成物と、前述の二酸化チタンを被覆した砂から成る光触媒コーティング組成物（比較例2）とを使用して、乗用車内の消臭試験を行った結果を以下に示す。

*

	比較例2	本願例2
たばこの消臭	たばこ臭有り。消臭効果確認できず。	たばこ臭は確認できず。 消臭効果大。

【0077】以上の比較試験の結果から、比較例2の光触媒コーティング組成物にあってはたばこの消臭効果は確認できなかった。これは、消臭試験に使用した乗用車がUVカットガラス仕様であったために、車内には紫外線の除去された光が照射されたためと思われる。すなわち、乗用車の後部座席の灰皿内に投入された比較例2の光触媒コーティング組成物に対しては、紫外線の照射が行われなかっただため、光触媒性能を発揮しなかったものと思われる。

【0078】これに対して、本願例の光触媒コーティング組成物にあっては、UVカットガラスを通過した太陽光、すなわち可視光や赤外線等、紫外線よりも長波長の電磁波によっても光触媒反応が励起され、良好にたばこの消臭性能を発揮したものと考えられる。従って、本願例2の光触媒コーティング組成物は紫外線の照射を必要とすることなく消臭性能を発揮することが確認された。

【0079】4. その他の試験例

前述のように、本発明の酸素欠乏傾斜構造を有する酸化金属から成る被膜を備えた光触媒コーティング組成物は、前述のように紫外線の照射によることなく、紫外線よりも長波長の電磁波に呼応して光触媒性能を発揮することから、前述した水槽内の水の除菌・消臭、乗用車内の消臭の他、例えば室内等の紫外線の照射が困難な場所

* 【0073】本比較試験においては、同車種のセダン型の乗用車（排気量3000cc、5人乗り、UVカットガラス仕様）内にそれぞれ本願例2及び比較例2の光触媒コーティング組成物を同量配置して、車内の消臭試験を行った。

【0074】本願例2及び比較例2の光触媒コーティング組成物それぞれ100gを、それぞれの消臭試験対象車の後部座席に設けられた灰皿内に投入し、灰皿の蓋を開けた状態において、閉めきった車内においてたばこを約30分間隔で20本喫煙した。

【0075】その後、30分の経過後、喫煙しない女性5名により車内に残るたばこ臭の確認を行った。その結果を下表に示す。

【0076】

【表8】 たばこの消臭試験結果

*

においても各種の用途に使用可能であり、一例として以下の用途に使用することにより下記の顕著な効果を得ることができた。

【0080】(4-1) ガラス水槽内の水の浄化 (20リットル: めだか20匹飼育)

使用条件: 屋内、ヒータなし、蛍光灯/背面浄化装置付水槽底の小石3kg中に、本発明の酸化チタン被膜の形成された3~6mmのグリッドから成る光触媒コーティング組成物100gを混入した。その結果、水槽の生臭い臭いが消え、病気の発生が減少した。同時に藻の発生も減少し、フィルターの洗浄、水の追加のみで、水の交換が不要となった。また、めだかの動きが活発になり、食欲旺盛となった。

【0081】(4-2) ガラス水槽内の消臭 (60リットル: 体長10cm前後の亀4匹飼育)

使用条件: 屋内、ヒータなし

水槽底の小石10kg中に、本発明の酸化錫の被膜が形成された直径5mmの球状を成す光触媒コーティング組成物300g混入した。これにより、水槽内において発生する強烈な生臭い臭いが消えた。また亀の動きが活発となり、食欲が旺盛となった。

【0082】(4-3) コンクリート池の浄化 (12t, 体長15~80cmの鯉100匹飼育)

使用条件：屋外・500×2000×600mmの三層式浄化槽使用、12t／時間の循環ポンプ使用
浄化槽の2層目上部に設けられた500×700mmのステンレス網上に、本発明の酸化錫の被膜が形成された直径20mmの球状光触媒コーティング組成物を投入した。その結果、池の水から生臭い匂いが消え、鯉の病気の発生が減少した。また、飼育する鯉の数を増やすことが可能となった。池の管理は、光触媒コーティング組成物の洗浄と、わずかな地下水の追加のみで良く、鯉の動きが活発となり、成長が著しくなった。

【0083】(4-4) トイレの消臭

使用条件：水洗式和式トイレ、1人用個室
プラスチック皿に本発明の酸化チタン被膜の形成された、直径3mmの球状光触媒コーティング組成物100gを入れて放置した。その結果、これまで各種消臭剤、芳香剤を使用しても除去できなかった悪臭が消えた。

【0084】(4-5) 切り花の延命

使用条件：屋内・下駄箱上に配置した陶器製花瓶に使用
花瓶の水（1リットル）内に、本発明の酸化チタン被膜が形成された、直径5mmの球体より成る光触媒コーティング組成物20gを投入し、この花瓶に切り花を生けた。光触媒コーティング組成物を投入することなく生けられた切り花は2日程度で枯れていたが、前述の光触媒コーティング組成物の投入された花瓶に生けられた切り花は、生けてから1週間程度経っても鮮度が維持された。また、切り花の切り口の腐敗がなく、花瓶内で発生する特有の悪臭の発生も確認できなかった。

【0085】(4-6) ペット用トイレの消臭

使用条件：屋内、500×500mmのプラスチックケース、猫の飼育
上記ケース内に、市販の猫のトイレ用の砂5kg中に、本発明の酸化チタン被膜の形成されたグリッド（平均粒径3～5mm）状の光触媒コーティング組成物2.5kgを混入して使用した。市販の猫のトイレ用の砂は、新品時において2～3日間消臭効果が得られ、それ以降は急速に消臭効果を失っていたが、光触媒コーティング組成物を混入して使用することにより、消臭効果はさらに持続した。

【0086】(4-7) ペットの消臭

使用条件：屋内、4畳半の部屋、犬の飼育
車両上に、ガラス皿に本発明の酸化チタン被膜の形成された、直径5mmの光触媒コーティング組成物500gを投入して放置した。その結果、ペット専用の消臭剤、芳香剤によっては一時的な消臭効果しか得られなかったペットの臭いが消滅した。

【0087】(4-8) 流し台の消臭・殺菌・抗菌

使用条件：屋内の台所流し台の三角コーナー／排水口に使用
流し台の三角コーナー、排水口にセットするゴミ取りネットの下に、本発明の酸化錫被膜の形成された、直径8mmの球状の光触媒コーティング組成物を20粒程投入し

た。これにより、生ゴミ特有の悪臭が消え、ヌメリやカビの発生が無くなった。

【0088】(4-9) 風呂水の浄化（容量300リットル）

使用条件：屋内、ステンレス製浴槽
浴槽内に本発明の酸化チタン被膜の形成された球体及び酸化錫被膜の形成された球体（いずれも直径8mm）合わせて500gを網袋に入れ、湯船に浸漬して使用した。入浴時以外は、浴室内で空気に触れた状態に放置、乾燥させて使用した。この光触媒コーティング組成物の使用により、風呂水の消臭効果が得られると共に、浴槽内の汚れの付着を防止することができた。また、浴室内において、タイル目地に発生するカビが減少した。また、湯冷めし難くなり、マイナスイオンの発生によるリフレッシュ効果がある。

【0089】(4-10) ストーブの消臭・完全燃焼

使用条件：屋内・6畳用石油ストーブ
石油ストーブの燃料タンクカートリッジ3リットル内に、本発明の酸化錫の膜が形成された、直径8mmの球体から成る光触媒コーティング組成物を投入した。

20 【0090】この光触媒コーティング組成物の投入により、着火、消化時の臭いが気にならなくなった。また、燃焼時におけるストーブの火力が向上し、通常より一目盛り下げて使用する場合にも、同様の熱量の発生を得ることができた。また、不完全燃焼がなくなった。

【0091】

【発明の効果】以上説明した構成により、本発明の酸素欠乏傾斜構造を有する酸化金属の被膜は、ショットピーニングという比較的簡単な方法により被処理商品の表面に付着させることができると共に、紫外線以外の電磁波、例えば可視光線に反応する可視光応答性能を有し、紫外線の照射を受けることが難しい室内や暗所等においても光触媒性能を發揮する光触媒コーティング組成物を簡単に得ることができた。

【0092】従って、比較的安価に光触媒コーティング組成物を製造することができると共に、この光触媒コーティング組成物は、太陽光中においてより割合の高い可視光等に応答する性質を有するものであり光触媒としての効率が良く、また、従来の光触媒コーティング組成物に比較して多用途の使用が可能である。

40 【図面の簡単な説明】

【図1】 ショットピーニングにより形成された酸化錫膜の成分分析結果を示す表。

【図2】 電解メッキ法により形成された酸化錫被膜の成分分析結果を示す表。

【図3】 ショットピーニングにより形成された酸化錫被膜の表面顕微鏡写真。

【図4】 電解メッキにより形成された酸化錫被膜の表面顕微鏡写真。

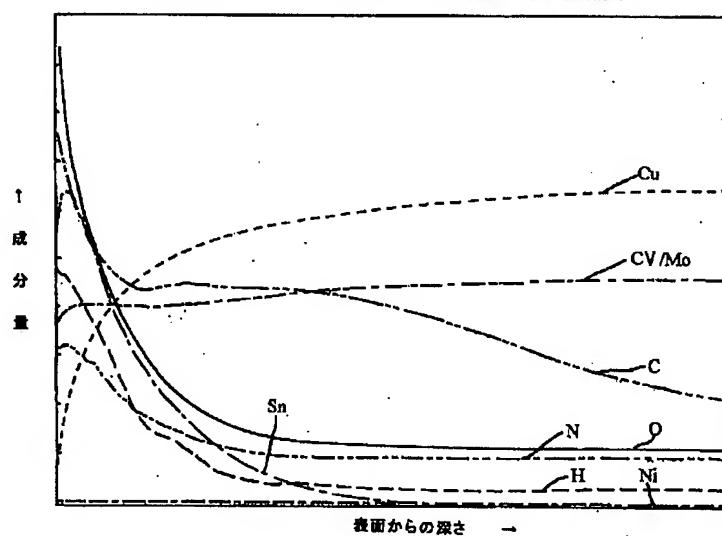
50 【図5】 ショットピーニングにより形成された酸化錫被膜の断面顕微鏡写真。

【図6】 ショットピーニングにより形成された、錫－インジウム酸化被膜の断面顕微鏡写真。

* 【図7】 電解メッキにより形成された酸化錫被膜の断面顕微鏡写真。

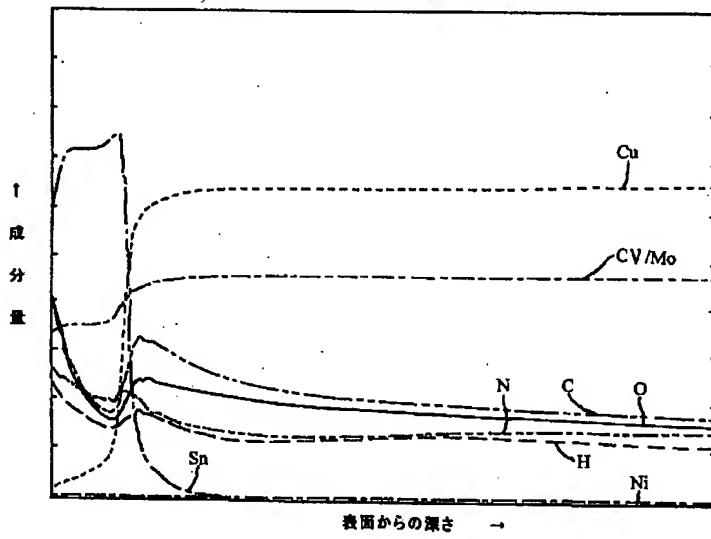
【図1】

ショットピーニングによる酸化錫被膜

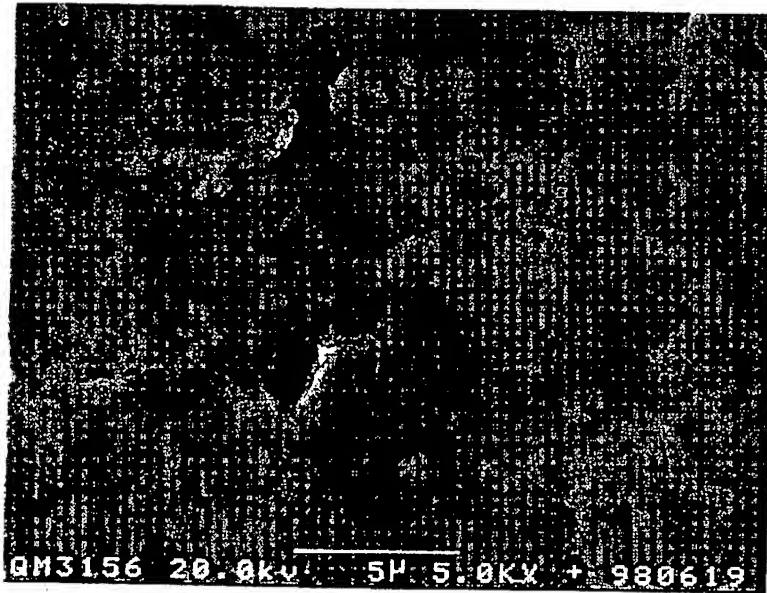


【図2】

電解メッキによる酸化錫被膜

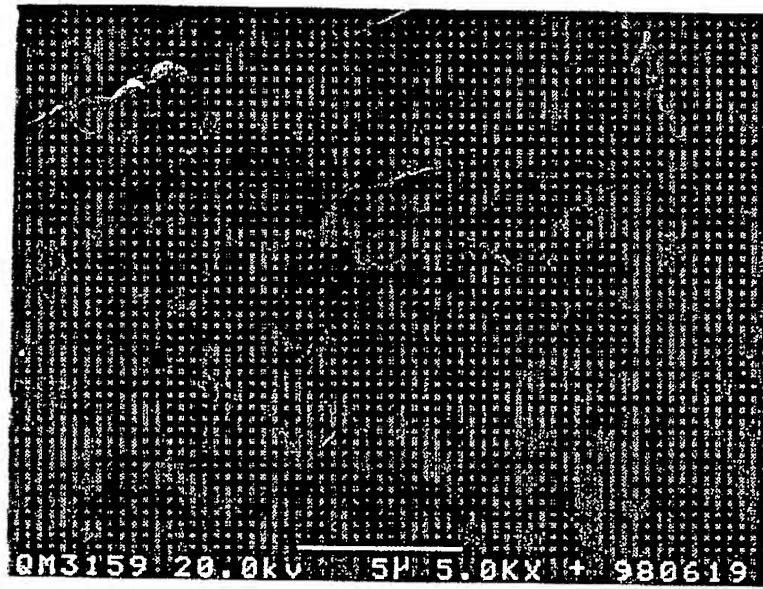


【図3】



ショットピーニングにより形成された酸化錫被膜（表面）

【図4】



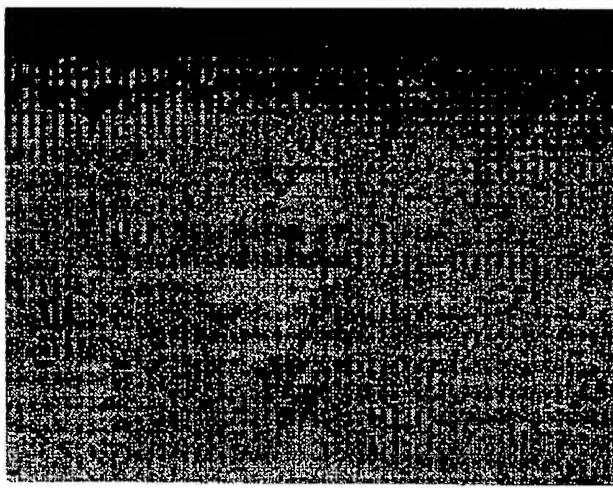
電解メッキにより形成された酸化錫被膜（表面）

【図5】



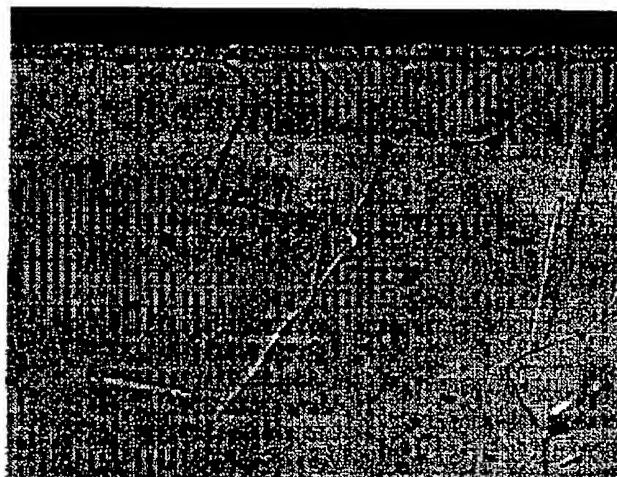
ショットピーニングにより形成された
酸化錫被膜（断面）

【図6】



ショットピーニングにより形成された
錫-インジウムの酸化被膜（断面）

【図7】



電解メッキにより形成された酸化錫被膜（断面）

【手続補正書】

【提出日】平成12年11月28日（2000.11.28）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】2-3. さらに、被膜の形成される比表面積 *

*を可能な限り大きくとり、光触媒反応の効率を高める方法もあるが、比表面積を大きくとると、表面が凹凸となるため無機物が付着し易くなる。酸化金属から成る光触媒は、有機物を分解することはできるが無機物を分解することはできないため、付着した無機物は光触媒剤利用の表面に付着したまま分解されず、光触媒効果を得ることができないという問題点を有している。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 1 G 19/02 23/04		C 0 1 G 19/02 23/04	C C

F ターム(参考) 4G047 CA02 CB04 CC03 CD02
 4G069 AA03 AA08 AA12 BA01B
 BA05B BA48A BB02A BB04A
 BB04B BC22A BC22B BC31A
 BC32A BC33A BC35A BC50B
 BC51A BC54A BC58A BC60A
 BC69A BC72A BC75A CA10
 CA11 CA17 DA06 EA07 EB18Y
 FA03 FA04 FB22 FB23 FB58
 FB80